

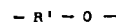
(7) Ep

(54) ROOM TEMPERATURE CURING COMPOSITION

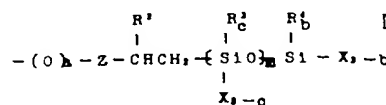
- (11) 57-182350 (A) (43) 10.11.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-68038 (22) 6.5.1981
 (71) KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO K.K. (72) TOSHIBUMI HIROSE(2)
 (51) Int. Cl. C08L71 00, C08K5 54, C09J3 16 C09D3 82, C09K3 10

PURPOSE: To provide a one-component type compsn. consisting of a specified polymer, an amino group-substd. silane compd. and a curing catalyst, having excellent storage stability for a long period in a sealed state and curing rapidly to form a rubbery substance with excellent adhesiveness upon exposure to moisture.

CONSTITUTION: The titled compsn. is prepared by adding 0.01~20pts.wt. amino group-substd. silane compd. [e.g. $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$] and 0.01~10pts.wt. curing catalyst (e.g. tin octylate) to 100pts.wt. polyether polymer having a chemically linked repeating unit of formula I in the main chain (wherein R' is 1~4C divalent alkylene) and a hydrolyzable silicone functional group of formula II at the terminal (wherein Z is -R-, -ROR-, etc.; R is 1~20C divalent hydrocarbon group; R² is substd. or unsubstd. 1~20C univalent organic group; R³ is R¹ or organosiloxy; R⁴ is 1~20C satd. or unsatd. univalent hydrocarbon group; X is halogen, alkoxyl group, etc.; a is 0.1; b and c are 0~2; m is 0~18).



I

**(54) BOILING WATER-RESISTANT PAINT COMPOSITION**

- (11) 57-182352 (A) (43) 10.11.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-68644 (22) 7.5.1981
 (71) NIPPON YUSHI K.K. (72) ATSUSHI HIKITA(1)
 (51) Int. Cl. C08L79 08, C09D3 78 C08L27 12

PURPOSE: To provide the titled compsn. having excellent hardness, adhereability, flexibility, rubbing properties and resistance to chemicals and boiling water, consisting of a polyamide-imide resin and a fluorocarbon resin.

CONSTITUTION: 10~200pts.wt. fluorocarbon resin such as tetrafluoroethylene resin is blended with 100pts.wt. polyamide-imide resin. The mixture is dissolved and dispersed in a polar solvent such as dimethylformamide to obtain a boiling water-resistant paint compsn. This compsn. is coated on a metallic substrate and baked at 250~400°C for 15~40min to obtain a cured film.

(54) MOLDING COMPOSITION FOR FRP

- (11) 57-182354 (A) (43) 10.11.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-66180 (22) 2.5.1981
 (71) NIPPON PAINT K.K. (72) KATSUO MIKI(1)
 (51) Int. Cl. C08L101 00, C08J5 24

PURPOSE: To provide the titled compsn. which can give FRP articles having excellent surface smoothness and capable of forming a coating film on the surfaces thereof without causing bubbling or forming pinholes, consisting of a resin component having a specified composition, a reinforcing material, powdered paint, a filler and a catalyst.

CONSTITUTION: 15~60wt% resin component such as an unsaturated polyester resin, 15~60wt% reinforcing material having a diameter of 2~30μ and a length of 5~50mm such as glass fiber, 0.3~20wt% powdered paint such as powdered epoxy resin paint, 15~60wt% filler such as CaCO₃ and 0.01~5wt% catalyst such as t-butyl perbenzoate are mixed together to obtain a mixture which is then molded into a sheet, a bulky material or a rod to obtain a molding compsn. for FRP. This compsn. is charged in a mold having a required shape and coated with a parting agent, and compression-molded at a pressure of 3~200kg/cm² and at 120~180°C for 2~20min to obtain an FRP article capable of forming a coating film on the surface thereof without causing bubbling or forming pinholes.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—182350

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和57年(1982)11月10日

C 08 L 71/00

6516—4 J

C 08 K 5/54

7342—4 J

C 09 J 3/16

7102—4 J

// C 09 D 3/82

6779—4 J

C 09 K 3/10

6526—4 H

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 室温硬化性組成物

神戸市垂水区塩屋町字滝ヶ平96
—1 三青荘

⑯ 特 願 昭56—68038

⑰ 発 明 者 諫山克彦

⑱ 出 願 昭56(1981)5月6日

神戸市北区筑紫ヶ丘4—8—7

⑲ 発 明 者 広瀬俊文

⑳ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社

神戸市垂水区舞子台6丁目6番

大阪市北区中之島3丁目2番4

5—21

号

㉑ 発 明 者 高瀬純治

㉒ 代 理 人 弁理士 浅野真一

明 細 書

1. 発明の名称

室温硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) 架橋可能な加水分解性シリコン官能基を有し主鎖が本質的にポリエーテルである重合体 100 重量部

(b) アミノ基置換シラン系化合物 0.01 ~ 20 重量部

(c) 硬化触媒 0.01 ~ 10 重量部

を配合してなる密封下では安定で湿気にさらすことにより硬化する室温硬化性組成物。

2. 架橋可能な加水分解性シリコン官能基が、アルコキシシリル基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. ポリエーテルが本質的にポリオキシプロピレンである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4. アミノ基置換シラン系化合物が、アミノ基置換アルコキシシランまたはその誘導体化合

物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、室温硬化性組成物に係り、特に密封下では長期間安定であり湿気にさらすことにより急速に硬化してゴム状物質に変換する1液型変成シリコン系ゴム組成物に関する。とりわけ、種々の被覆体に対しすぐれた接着性を有する1液型室温硬化性変成シリコンゴム組成物を提供するものである。

従来、室温硬化性組成物としては、2液型と1液型が知られているが、2液型は使用時に主剤と硬化剤とを所定の割合で混合して用いる必要があり、このような煩雑な混合操作を必要としない1液型は作業性の上で大きな利点を有している。

この種の1液型室温硬化性ゴムとしては、従来、シリコン系、ウレタン系、ポリサルファイド系、更に変成シリコン系が知られている。シリコン1液は一般に硬化が速く、耐候性に優れているという特長を有しているが、石材を汚

染する、表面塗装性が悪い、静電気によるホコリの付着がある、カビが発生し易い、高価であるという欠点を有している。又、ウレタン1液は安価ではあるが一般に硬化が遅く、表面にベドノキが長期間残る、貯蔵安定性に劣る、耐候性、耐熱性、接着性に難がある、黄変する、発泡するという欠点を有している。又、ポリサルファイド1液は過酸化鉛、過酸化カルシウム、過酸化バリウム等の過酸化物を添加する必要があり、毒性、貯蔵安定性、耐熱性、動的耐候性に難がある。又、長期保存後に使用した場合は硬化不良を起す場合がある。

一方、変成シリコン1液は貯蔵安定性、防カビ性等に優れておりシリコン1液のように石材汚染性もなく、ウレタン1液のように表面タックが残ることもない。しかしながら特に末端がアルコキシシランタイプの変成シリコン1液の場合、被着体に対する接着力が充分でなく、多くの場合プライマー処理を施す必要があつた。周知のようにプライマー処理を施すことは中高

層又は超高層の建造物のように厳密な施工管理のもとに作業が行なわれる場合を除いてしばしば煩雑な作業としてこれを省略することが多く、とりわけ一般家庭用途に使用される場合は、プライマー処理なしで種々の被着体の上に強固に接着することが要求されている。

本発明は、変成シリコン1液の従来のかかる欠点を解決し、種々の被着体の上にプライマーなしでも強固な接着力を有する変成シリコン1液室温硬化性組成物を提供するものである。

すなわち本発明は、

- (a) 末端に架橋可能な加水分解性シリコン官能基を有し、主鎖が本質的にポリエーテルである重合体100重量部
- (b) アミノ基置換シラン系化合物0.01～20重量部
- (c) 硬化触媒0.01～10重量部

を配合してなる密封下では安定で湿気にさらすことにより硬化する室温硬化性組成物に関する。

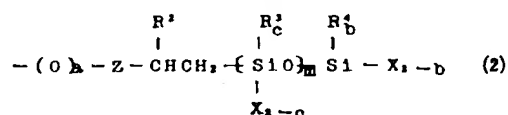
本発明で使用する末端に架橋可能な加水分解性シリコン官能基を有し、主鎖が本質的にポリエーテルである重合体とは、

主鎖が本質的に、式



(式中、 R^1 は炭素数が1～4である2価のアルキレン基)

で示される化学的に結合された繰り返し単位を含み、かつ末端官能基が、式

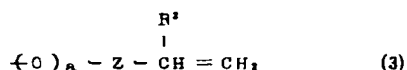


(式中、 Z は $-R-$ 、 $-ROR-$ 、 $-ROC-$ 、 $-R-C-$ 、

$-RNHC-$ 、及び $-C-$ (式中、 R は同種又は異種の炭素数1～20の2価の炭化水素基)、 R^2 は水素又は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基、 R^3 は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基又はオルガノシロ

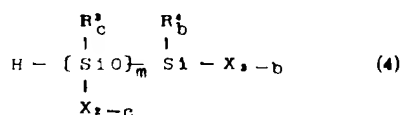
キシ基、 R^4 は炭素数1～20の飽和又は不飽和の1価の炭化水素基、 a は0又は1の整数、 b は0、1又は2の整数、 c は0、1又は2の整数、 m は0～18の整数、 X はハロゲン、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシロキシ基、アミノ基、アミノオキシ基、オキシム基、アミド基から選ばれる基又は原子)で示される重合体をさす。

これらの重合体は、たとえば末端に式



(式中、 Z 、 R^2 、 a は前記に同じ)

を有するポリエーテルに、式



(式中 R^2 、 R^4 、 b 、 c 、 m 、 X は前記に同じ)

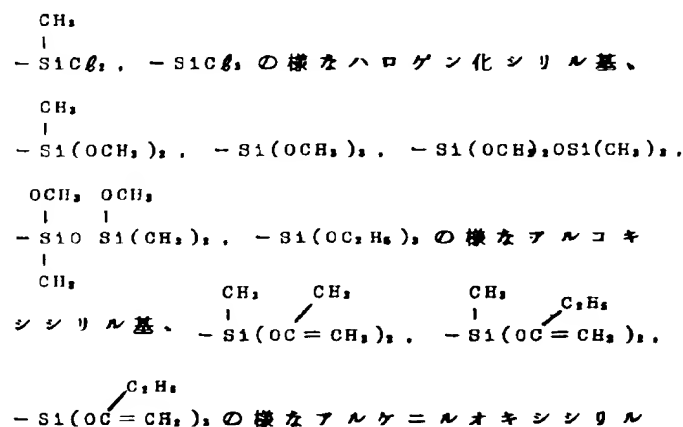
で示される化合物を塩化白金酸のような公知のヒドロシル化触媒を用いて室温ないし200℃で反応させることにより容易に得ることが出

来る。


式 $-R'-O-$ (1) で示される化学的に結合された繰返し単位には、例えば $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、

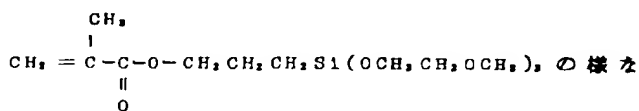
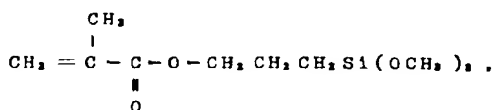
$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -CH-CH_2O- \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ -CHCH_2O- \end{array}$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ など、
 などが具体的に挙げられる。これらは単独及び混合の形で用いられるが、特にポリオキシプロピレンがよい。

末端の加水分解性シリコン官能基を具体的に例示すると、

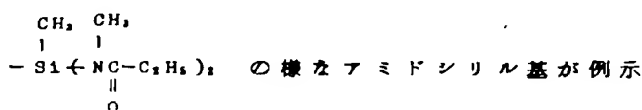
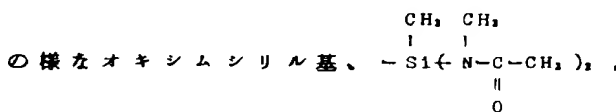
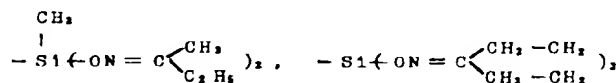
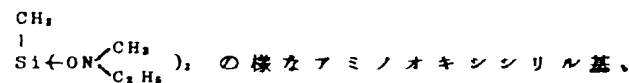
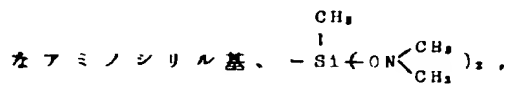
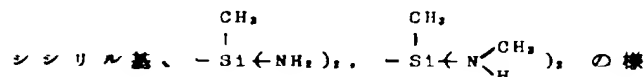
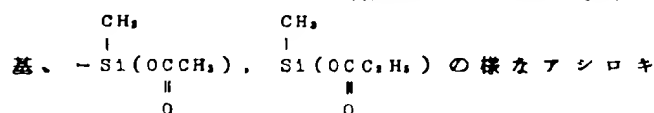


化合物を具体的に例示すると、 $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_2$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_2$ 、

$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_2 \end{array}$ 、
 $(C_2H_5O)_2SiCH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_2$ 、
 等のアミノ基置換アルコキシシラン及び、上記アミノ基置換アルコキシシランと  $CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_2$ 、
 $\begin{array}{c} \text{epoxide ring} \\ | \\ CH_2CH_2Si(OCH_3)_2 \end{array}$ の様なエポキシシラン化合物との反応物又は、



メタクリルオキシシラン化合物との反応物が挙げられる。アミノ基置換アルコキシシランとエポキシシラン化合物又は、アクリロイルシラン化合物との反応は、アミノ基置換アルコキシシラン1モルに対し、当該シラン化合物を0.2～



できる。

本発明に用いるアミノ基置換アルコキシシラン又はアミノ基置換アルコキシシラン誘導体化

5モルを混合し室温ないし180℃の範囲で1～8時間攪拌することによつて容易に得ることができる。

上記アミノ基置換アルコキシシラン又は、アミノ基置換アルコキシシラン誘導体化合物は、末端に架橋可能な加水分解性シリコン官能基を有するポリエーテル重合体100重量部に対し0.01～20重量部使用されるのが好ましい。0.01重量部未満では期待される接着性が発現しにくいし、20重量部をこえると硬化後のゴム物性に悪影響を与えるからである。

本発明では硬化触媒が、前記ポリエーテル重合体に対し0.01～10重量部使用されるが、使用される硬化触媒を具体的に例示すると、オクタル酸スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズオキサライド、ジオクタルスズオキサライドの様なスズ化合物、テトラブトキシチタン、テトライソプロピルオキシチタン、の様なチタン酸エステル化合物、アミン等

が用いられる。

本発明によれば、変成シリコン系1液組成物の接着性は著しく向上し、ガラス、石材、金属はもとより、プラスチック、木材に対しても強い接着強度を有する室温硬化性組成物が得られる。

本発明の組成物は更に種々の充填剤、可塑剤、添加剤等を含むことができる。充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、カオリン、タルク、酸化チタン、シリカ、珪酸アルミ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、カーボンブラック等が使用される。可塑剤としては、例えばジオクチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、塩素化パラフィン、エポキシ化大豆油、その他通常のものが用いられる。添加剤としては、水添ヒマシ油、有機ペントナイト等のダレ防止剤、着色剤、老化防止剤等が用いられる。

このようにして得られた組成物は、実質的に水分の存在しない状態で調製した後、密封下に貯蔵される。貯蔵期間中は硬化は進行せず、こ

れを容器から取り出し大気に曝すことにより、すみやかに表面より硬化が進行するので建築物、自動車、船舶、土木工事等の弾性シーリング材として有用であり、更に注型ゴム、型取り用材料、塗料、接着剤としても使用できる。

以下本発明を実施例で具体的に述べる。

比較例 1

全末端の80%に CH_3
|
 $(\text{CH}_2\text{O})_n\text{Si}-$ 基を有する平均分子量8200のオキシプロピレン重合体100重量部、炭酸カルシウム140重量部、DOP 30重量部、酸化チタン20重量部、水添ヒマシ油6重量部、老化防止剤スチレン化フェノール1重量部、ジブチルスズジラウレート1重量部を実質的に水分の存在しない状態で混練し室温硬化性組成物を得た。

比較例 2 ~ 4

比較例1の組成に更に、 \triangle $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (A1120, 日本ユニカー) 1重量部、又は

CH_3
|
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2)$ (A174, 日本ユニカー) 1重量部、又は $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 1重量部を加え、実質的に水分の存在しない状態で混練し、室温硬化性組成物を得た。

参考例 1

N_2 置換した200 mlのナスフラスコに $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (A1120, 日本ユニカー) 22.2 g 及び \triangle $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (A187 日本ユニカー) 23.6 g を投入し、130℃で3時間 N_2 気流下で攪拌し反応を行なった。反応生成物は淡赤色の液状物であり、赤外線スペクトルからエポキシ基とアミノ基に由来する特性吸収が減少していることを確かめた。

参考例 2

N_2 置換した200 mlのナスフラスコに $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (A1120, 日本ユニカー) 22.2 g 及び

CH_3
||
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2)$ (A174, 日本ユニカー) 24.8 g を投入し、120℃で3.5

時間 N_2 気流下で攪拌し反応物を得た。反応生成物は淡赤色の液状物であり、赤外線スペクトルからアクリロイル基とアミノ基に由来する特性吸収が減少していることを確かめた。

実施例 1 ~ 4

比較例1の組成に更に $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (A1120, 日本ユニカー) 0.5重量部又は $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (A1100, 日本ユニカー) 0.5重量部又は参考例1で得られた生成物1重量部又は参考例2で得られた生成物1重量部を加え、実質的に水分の存在しない状態で混練し室温硬化性組成物を得た。これらの組成物は密封下では長期間安定であり、湿気にさらすことにより直ちに硬化を開始して良好なゴム弾性体に変化した。実施例1~4及び比較例1~4で得た各室温硬化性組成物の特性値

を表-1に示す。

表 1

		実施例(本発明)				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
接 着 付 与 成 分	A1120	0.5	—	—	—	—	—	—	—
	A1100	—	0.5	—	—	—	—	—	—
	A1120/A187 反応物	—	—	1.0	—	—	—	—	—
	A1120/A174 反応物	—	—	—	1.0	—	—	—	—
	A187	—	—	—	—	—	1.0	—	—
	A174	—	—	—	—	—	—	1.0	—
	A189	—	—	—	—	—	—	—	1.0
被着体 I	引張接着強度(kg/cm)	7.5	7.2	7.2	7.6	4.0	4.3	5.2	2.7
	接 着 状 態	CF	CF	CF	CF	AF	AF	AF	AF
II	"	8.6	7.6	7.9	8.1	2.0	2.8	2.3	4.5
	"	CF	CF	CF	CF	AF	AF	AF	AF
III	"	8.8	7.2	8.0	7.2	2.3	2.6	2.4	2.7
	"	CF	CF	CF	CF	AF	AF	AF	AF

被着体 I : ガラス

" II : 陽極酸化アルミ

" III : アクリル焼付塗装板

引張接着強度(kg/cm) : JIS 5758 に準じ

てH型試験体を作成し、23℃60

%湿度で14日間養生した後、更

に30℃で14日間養生したのち、

50mm/分の速度で引張試験を行

なつた。

接着状態 : CF 硬化物自身が破壊した状態(硬
集破壊)AF 被着体と硬化物の接着面で剥離
が生じた状態(接着破壊)

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社

代 理 人 弁 理 士 浅 野 真 一